

DERWENT-ACC-NO: 1993-259435

DERWENT-WEEK: 199333

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Olefin prodn. used for mfr. of polymers and  
surfactants - comprises selective catalytic hydrogenation  
of cyclic, acrylic linear or branched diene(s) over  
activated palladium salt catalyst system in simple  
process at low temp. and pressure

INVENTOR: BEHR, A; SCHMIDKE, H

PATENT-ASSIGNEE: HENKEL KGAA [HENK]

PRIORITY-DATA: 1992DE-4203351 (February 6, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 4203351 A1	August 12, 1993	N/A
006 C07C 005/05		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
DE 4203351A1	N/A	1992DE-4203351
February 6, 1992		

INT-CL (IPC): B01J023/44, C07C005/05, C07C011/02, C07C011/107, C07C013/36

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4203351A

BASIC-ABSTRACT:

Prodn. comprises hydrogenating linear or branched, cyclic or open-chain dienes (II) with H<sub>2</sub> at 0-150 deg.C and 800-1500 hPa in the presence of a catalyst system (III) contg. a Pd salt (IV), an activator (V), opt. a base (VI) to neutralise the acid formed on redn. of (IV) and/or water and/or an

inert,  
water-immiscible solvent (VII).

Pref. (II) are 4-20C dienes. (IV) is pref. a Pd(II) (pseudo)halide, acetate and/or acetylacetone. (V) is pref. DMF, DMA, NMP, acetonitrile and/or tetramethylurea; or a mono- or di-(1-4C)alkyl carbonate of the formula R1-O-CO-O-R2 (VA) and/or a cyclic carbonate of formula (VB) where R1 and R2 are H or 1-4C alkyl. The pref. molar ratios are (IV):(II) is 1:(5-20000) and (IV):(V) is at least 1:10. The pref. reaction temp. is 10-60 deg.C.

USE/ADVANTAGE - (I) are widely used in the chemical industry, e.g. for producing polymers and surfactants. Hydrogenation of (II) to (I) is selective and avoids formation of completely satd. prods.. The process is simple and operates at relatively low temps. and pressures. (III) is resistant to many catalyst poisons, allowing (II) of variable quality to be hydrogenated.

In an example, a soln. of 5g (0.061 mole) cis-1,4-hexadiene in 5g DMA was treated with a colloidal Pd catalyst, prep'd. by in-situ redn. of 4.17mg PdCl<sub>2</sub> with H<sub>2</sub> in the presence of 2.8mg NaCl and 13.5mg hydrated Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals. Hydrogenation was carried out at 25 deg.C, with intensive stirring, using the calculated amt. of H<sub>2</sub>, which was taken up completely in 90 mins.. The prod. contained 86.1 (wt.)% hexene isomers, 1.1% hexane and 12.8% hexadiene isomers.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: OLEFIN PRODUCE MANUFACTURE POLYMER SURFACTANT COMPRISE  
SELECT

ACTIVATE CATALYST HYDROGENATION CYCLIC ACRYLIC LINEAR BRANCH DIENE  
TEMPERATURE PALLADIUM SALT CATALYST SYSTEM SIMPLE PROCESS LOW  
PRESSURE

DERWENT-CLASS: A41 E17

CPI-CODES: A01-D13; E10-J02C3; N02-F;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

H7 H721 M210 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223  
M224 M225 M226 M231 M232 M233 M320 M416 M610 M720  
M903 M904 N213 N309 N321 N412 N441 N442 N511 N512  
N513 N522 Q110

Specfic Compounds

02043P 03187P 22179P

Markush Compounds

199333-A2701-P

Chemical Indexing M3 \*02\*

Fragmentation Code

G000 G050 G552 G582 M280 M320 M415 M510 M520 M530  
M541 M610 M720 M903 M904 N213 N309 N321 N412 N441  
N442 N511 N512 N513 N522 Q110

Specfic Compounds

01140P 01469P

Markush Compounds

199333-A2702-P

Chemical Indexing M3 \*03\*

Fragmentation Code

A546 A940 A960 C000 C017 C100 C710 C730 M411 M730  
M903 Q421

Chemical Indexing M3 \*04\*

Fragmentation Code

M413 M416 M730 M903 Q422

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0247S; 0278S ; 0342S ; 1047S ;  
1140P ; 1402S  
; 1469P ; 1532S ; 1705S ; 2043P

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; G0033\*R G0022 D01 D02 D51 D53 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90  
D91 D92 D93 D94 ; R02043 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51  
D53  
D58 D86 ; H0271 ; L9999 L2471 ; L9999 L2722 L2711

Polymer Index [1.2]

017 ; ND02 ; ND03 ; K9654 ; K9665

Polymer Index [1.3]

017 ; D00 D01 D11 D10 D50 D61\*R D70 F23 7A\*R Pd 8B Tr ; R05294  
D01  
D11 D10 D50 D61 D84 F36 F35 Pd 8B Tr ; C999 C102 C000 ; C999 C259

Polymer Index [1.4]

017 ; D01 D11 D10 D50 D84 F78 D63 D82 D83 D85 D86 D87 D88 F44 D89  
D90 ; R00278 D01 D11 D10 D50 D83 F70 ; R00342 D01 D11 D10 D50 D82  
F12 ; R01084 D01 D11 D10 D50 D84 F70 ; R05268 D01 D11 D10 D23 D22  
D31 D41 D50 D85 F71 ; C999 C124 C113

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0036 0037 0106 0109 0112 0115 0118 0121 0124 0127  
0130 0214

0227 0229 0237 0295 2038 2043 2044 2051 2065 2189 2204

Multipunch Codes: 017 02- 03- 041 046 054 07- 075 09& 09- 10& 10- 15&  
17& 17-

18& 18- 19& 248 263 273 278 293 343 351 360 681 689 693 726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-115228



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift  
⑯ ⑯ DE 42 03 351 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
**C 07 C 5/05**  
C 07 C 11/107  
C 07 C 11/02  
C 07 C 13/38  
B 01 J 23/44  
// C08F 10/00

⑯ ⑯ Aktenzeichen: P 42 03 351.9  
⑯ ⑯ Anmeldetag: 6. 2. 92  
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 12. 8. 93

DE 42 03 351 A 1

⑯ ⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ ⑯ Erfinder:  
Behr, Arno, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Schmidke, Heiko, 4010 Hilden, DE

⑯ ⑯ Verfahren zur Herstellung von Olefinen  
⑯ ⑯ Olefine lassen sich herstellen, indem man lineare oder verzweigte, cyclische oder offenkettige Diolefine bei Temperaturen von 0 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 hPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend  
a) ein Palladiumsalz und  
b) einen Aktivator  
sowie gegebenenfalls  
c) eine Base zur Neutralisation der bei der Reduktion des Palladiumsalzes gebildeten Säure und/oder  
d) Wasser und/oder ein inertes, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel  
mit Wasserstoff hydriert.

DE 42 03 351 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch selektive Hydrierung von Diolefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems, das ein Palladiumsalz, einen Aktivator sowie gegebenenfalls eine Base, Wasser und/oder ein Lösungsmittel enthält.

## 10 Stand der Technik

Olefine zählen zu meistverwendeten Rohstoffen der chemischen Industrie und dienen beispielsweise zur Herstellung von Polymeren und Tensiden. Olefine mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen werden bevorzugt über den Weg der Naphtha-Pyrolyse gewonnen, während man zur Herstellung langkettiger bzw. cyclischer Olefine z. B. Ethylen, Propylen oder Butadien oligomerisiert. Spezielle verzweigte Olefine können schließlich aus einer Reihe von Naturstoffen (z. B. Terpene, Isoprenoide) isoliert werden.

15 Die genannten Herstellungsverfahren weisen jedoch insgesamt den Nachteil auf, daß sie nur in den seltensten Fällen zu den Endprodukten in der gewünschten Reinheit führen. In der Regel werden vielmehr technische Olefingemische erhalten, die sich nicht nur in ihrer Kohlenstoffzahl unterscheiden, sondern daneben auch höher ungesättigte Verbindungen, insbesondere Diolefine enthalten. So fällt beispielsweise bei der Naphthapyrolyse 20 1,3-Butadien, Isopren und (Di-)cyclopentadien an, das Primärprodukt der Dimerisierung von Butadien ist Cyclooctadien und auch die meisten Terpene, wie beispielsweise das Limonen, enthalten zwei Doppelbindungen. Zur Herstellung von reinen Olefinen besteht demnach ein nachhaltiges Interesse an Verfahren, die es erlauben, Diolefine unter Erhalt einer Doppelbindung selektiv zu hydrieren.

25 In der Vergangenheit hat es nicht an Versuchen gemangelt, Katalysatoren zu entwickeln, die für diese Aufgabe hinreichend geeignet sind. In der Technik wird bisher meist mit heterogenen Nickel- oder Palladiumkatalysatoren, beispielsweise mit den Systemen  $Pd/Al_2O_3$ ,  $Pd$ /Aktivkohle oder  $Pd/CaCO_3$  (Chem. Eng. Comm., Vol. 83, 31 (1989)), bei hohen Temperaturen im Bereich von 120 bis 180°C gearbeitet. Bei Verfahren mit Wasserstoffdurchfluß werden Drücke bis zu 3 bar angewendet; bei "dead-end"-Verfahren arbeitet man mit Drücken im Bereich von 1 bis 3 MPa (10 bis 30 bar). Diese Verfahren verlaufen jedoch wenig selektiv im Hinblick auf die gebildeten Olefine; sie liefern vielmehr technische Schnitte mit erheblichen Mengen an gesättigten Anteilen, die bei vielen technischen Anwendungen stören bzw. unter großem Aufwand entfernt werden müssen.

30 35 Die Aufgabe des Verfahrens bestand somit darin, ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen bereitzustellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch katalytische Hydrierung von 40 mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, das sich dadurch auszeichnet, daß man lineare oder verzweigte, cyclische oder offenkettige Diolefine bei Temperaturen von 0 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 hPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend

- 45 a) ein Palladiumsalz und
- b) einen Aktivator, sowie gegebenenfalls
- c) eine Base zur Neutralisation der bei der Reduktion des Palladiumsalzes gebildeten Säure und/oder
- d) Wasser und/oder inerte, mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, mit Wasserstoff hydriert.

Das Verfahren der Erfindung kann bei Raumtemperatur und bei Wasserstoff-Normaldruck durchgeführt 50 werden, zeichnet sich durch geringe Katalysatormengen und kurze Reaktionszeiten aus und führt selektiv zu Olefinen unter Vermeidung der Bildung vollständig gesättigter Produkte. Das Verfahren der Erfindung kann in üblichen Rührreaktoren durchgeführt werden, wobei nach der Reaktion eine einfache Abtrennung des Katalysators durch Phasentrennung möglich ist; damit kann der Katalysator problemlos wiedergewonnen und erneut eingesetzt werden. Der Katalysator ist resistent gegenüber vielen Katalysatorgiften, so daß Diolefine unterschiedlichster Qualität in die Hydrierung eingesetzt werden können.

55 Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren kommen Diolefine in Betracht, die 4 bis 20, vorzugsweise 6 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen. Typische Beispiele sind:

- 60 a) Nichtcyclische, nichtkonjugierte Diolefine:
- 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien, 1,4-Pentadien, 1,7-Octadien.
- b) Nichtcyclische, konjugierte Diolefine:
- 65 1,3-Butadien, 1,3-Pentadien, Isopren.

## c) Cyclische, nichtkonjugierte Diolefine:

1,4-Cyclooctadien, 1,5-Cyclooctadien, gamma-Terpinen, Terpinolen, Limonen, Dipenten, Dicyclopentadien, Norbornadien.

## d) Cyclische, konjugierte Diolefine:

Cyclopentadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,3-Cyclooctadien, alpha-Terpinen, alpha-Phellandren, beta-Phellandren.

Neben reinen Diolefinen können nach dem erfundungsgemäßen Verfahren auch substituierte Diolefine wie beispielsweise Sorbinsäure selektiv hydriert werden.

Als Palladiumsalze können in dem Verfahren der Erfindung z. B. Halogenide, Pseudohalogenide, Acetate, Acetylacetone sowie andere, in der Katalysetechnik übliche weitere Salze und Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Palladiumdichlorid, das zur Bildung von Komplexen mit in dem Reaktionssystem verbesselter Löslichkeit zusammen mit Alkalimetallhalogeniden eingesetzt werden kann, wobei sich z. B. mit NaCl ein Komplex der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  ausbildet.

Üblicherweise wird das erfundungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem vor der Zugabe der Olefine durch Reduktion mit Wasserstoff in eine aktivierte Form überführt. Es ist jedoch auch möglich, die Aktivierung in Anwesenheit der Olefine vorzunehmen.

Als Aktivatoren kommen beispielsweise Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril und/oder Tetramethylharnstoff in Betracht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung können als Aktivatoren Kohlensäureester eingesetzt werden, die der Formel (I),



in der R<sup>1</sup> für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder R<sup>1</sup> steht, und/oder der Formel (II) entsprechen,



in der R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen stehen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Ethylencarbonat und 1,2-Propylenkarbonat. Sowohl bei den offenkettigen als auch den cyclischen Kohlensäureestern handelt es sich um bekannte Stoffe, die nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie zugänglich sind.

Die den Katalysatorsystemen zuzusetzenden Basen dienen lediglich zur Neutralisation der bei der Katalysatoraktivierung mit Wasserstoff gebildeten Säuren und werden im allgemeinen in stöchiometrischen Mengen, bezogen auf die zu erwartende Säuremenge, eingesetzt. Geeignete Basen sind z. B. Oxide, Hydroxide oder Carbonate von Alkali- oder Erdalkalimetallen, insbesondere Natriumcarbonat, in Substanz oder auch in wässriger Lösung.

Die Menge des gegebenenfalls dem Katalysatorsystem zuzusetzenden Wassers ist nicht kritisch. Ein größerer Wasseranteil kann erwünscht sein, wenn sich das Reaktionssystem unmittelbar nach der Hydrierung in ein Zweiphasensystem mit dem hydrierten Produkt in der einen Phase auftrennen soll. Besonders vorteilhaft ist z. B. 1,2-Propylenkarbonat mit 0,1 bis 1 Vol.-Teil Wasser.

Die in dem Verfahren der Erfindung gegebenenfalls einzusetzenden inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösemittel nehmen keinen Einfluß auf die Hydrierungsreaktion, sondern dienen zur Ausbildung eines Zweiphasensystems in dem Reaktionsgemisch, das die Abtrennung der Reaktionsprodukte nach Beendigung der Hydrierung erleichtert. Zweckmäßigerweise verwendet man hierfür destillativ leicht abtrennbare Lösemittel, z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkt sich von den gebildeten Hydrierprodukten deutlich unterscheidet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung setzt man das Palladiumsalz und die Fettsäuren oder deren Derivate in molaren Verhältnissen im Bereich von 1 : 5 bis 1 : 20 000, insbesondere von 1 : 1000 bis 1 : 5000, ein.

# DE 42 03 351 A1

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung setzt man das Palladiumsalz und den Aktivator in molaren Verhältnissen von mindestens 1 : 10 ein, wobei jedoch ein beliebiger Überschuß des Aktivators möglich ist, der gleichzeitig als Lösemittel des Einsatzstoffes dienen kann. Technisch bevorzugt ist ein molares Verhältnis von Palladiumsalz zu Aktivator im Bereich von 1 : 1000 bis 1 : 100 000.

5 Das Verfahren der Erfindung ist bei einer Reaktionstemperatur im Bereich von 0 bis 150°C durchführbar; technisch bevorzugt ist der Temperaturbereich von 10 bis 60, insbesondere 15 bis 30°C.

Die Reaktionszeit, die für das Verfahren der Erfindung erforderlich ist, ist abhängig vom Einsatzstoff, von der verfahrenstechnischen Durchführung und der Größe des Reaktionsansatzes und liegt üblicherweise zwischen 5 min und 16 h, insbesondere zwischen 10 und 120 min. Grundsätzlich wird in dem Verfahren der Erfindung dem Reaktionssystem solange Wasserstoff angeboten, bis die theoretisch berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen worden ist.

Der Hydrierungsdruck im Verfahren der Erfindung liegt in dem Bereich zwischen einem leicht unteratmosphärischen und einem leicht überatmosphärischen Druck. Besonders bevorzugt ist ein Druckbereich von 800 bis 1500 hPa. Unter apparativen Gesichtspunkten ist selbstverständlich der Umgebungsdruck zu bevorzugen.

15 Das Verfahren der Erfindung kann in Apparaturen aus nahezu beliebigen Werkstoffen durchgeführt werden. Bevorzugt sind Apparaturen, die ein intensives Rühren der Reaktionsgemische gestatten. Wegen der Arbeitsmöglichkeit bei Normaldruck sind Glasapparaturen technisch vorteilhaft.

Eine typische Laborapparatur zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung umfaßt einen 500-ml-Vierhals-Glasreaktor mit Einfüllöffnung, Thermometer, Rührer und Rückflußkühler. Als Rührer finden beliebige Laborrührer Verwendung; besonders bevorzugt sind Flügelrührer oder Propellerrührer. Die bevorzugte Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers liegt bei 400 bis 1200 Umdrehungen pro min, insbesondere bei 700 bis 900 U/min. Der Auslaß des Rückflußkühlers kann mit einer Meßbürette mit Druckausgleich verbunden werden, in der die benötigte Wasserstoffmenge vorgelegt ist. Über einen Dreiegehahn kann die Apparatur evakuiert und mit Wasserstoff oder Stickstoff bzw. Argon befüllt werden. Die Meßbürette wird mit Wasserstoff gefüllt. Der Reaktor kann, falls erforderlich, mit Hilfe eines Öl- oder Wasserbades thermostatisiert werden.

20 Als typische Technikumsapparatur kann z. B. ein 60-l-Rührreaktor mit Anschlüssen für Wasserstoff, Stickstoff, Vakuum, Flüssigkeitszugabe, Sicherheitsventil, Thermostutzen, Rührung und Bodenablaßventil eingesetzt werden. Der Wasserstoff wird für eine optimale Verteilung im Reaktor unterhalb des untersten Röhrelementes über eine Ringdüse im Reaktor verteilt. Die Rührung kann mit Intermig-Röhrelementen und bei einer Rührerdrehzahl von 50 bis 500 U/min, insbesondere 350 bis 450 U/min, erfolgen. Eine eventuelle Thermostatisierung erfolgt über einen Doppelmantel des Reaktors. Die Wasserstoffzuleitung ist mit Druck- und Durchflußregelgeräten ausgerüstet, die eine Integration der zugeführten Wasserstoffmenge ermöglichen. Diese Wasserstoffintegration dient zur Ermittlung des Reaktionsendes. Der beschriebene Rührreaktor dient sowohl zum Ansetzen der Katalysatorlösung, zu seiner Aktivierung durch Reduzierung mit Wasserstoff, zur Durchführung der Reaktion und zur Phasenseparation nach der Reaktion. Über das Bodenablaßventil können die Katalysatorphase und die Produktphase in unterschiedliche Auffangbehälter abgelassen werden. Die Katalysatorphase kann, falls erforderlich, über eine Rohrleitung für den nächsten Reaktionsansatz in den Rührreaktor rezirkuliert werden.

## Gewerbliche Anwendbarkeit

40 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Olefine weisen Monoolefingehalte von mindestens 85, vorzugsweise mindestens 95% auf. Sie eignen sich beispielsweise als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Polyolefinen und Waschmitteltensiden.

45 Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

### Beispiel 1:

50 In einem 100-ml-Dreihalskolben wurden 5 g (0,061 mol) cis-1,4-Hexadien vorgelegt und in 5 g Dimethylformamid gelöst. Der Reaktionsmischung wurde ein kolloidaler Palladiumkatalysator zugesetzt, der in situ durch Reduktion von 4,17 mg Palladiumdichlorid mit Wasserstoff in Gegenwart von 2,8 mg Natriumchlorid und 13,5 mg kristallwasserhaltigem Natriumcarbonat hergestellt wurde. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer Wasserstoffbürette verbunden, die die berechnete Menge Wasserstoff für die Hydrierung einer Doppelbindung enthielt. Bei einer Reaktionstemperatur von 25°C und unter intensivem Rühren wurde der angebotene Wasserstoff innerhalb von 90 min vollständig aufgenommen.

### Zusammensetzung des Produktes:

60 Hexen-Isomere : 86,1 Gew.-%,  
Hexan : 1,1 Gew.-%,  
Hexadien-Isomere : 12,8 Gew.-%.

### Beispiel 2:

65 Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 3,65 g (0,044 mol) cis-1,4-Hexadien, 5 g 1,2-Propylencarbonat als Aktivator/Lösungsmittel und einem kolloidalen Palladiumkatalysator aus 4,17 mg Palladiumdichlorid wiederholt; die Reaktionszeit betrug 80 min.

## Zusammensetzung des Produktes:

Hexen-Isomere : 85,0 Gew.-%,  
 Hexan : 2,0 Gew.-%,  
 Hexadien-Isomere : 13,0 Gew.-%.

5

## Beispiel 3:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 4 g (0,03 mol) Dicyclopentadien und 8 g 1,2-Propylenkarbonat als Aktivator/Lösungsmittel wiederholt. Der kolloidale Katalysator wurde aus 2,7 mg Palladiumdichlorid, 1,76 mg Natriumchlorid und 8,64 mg kristallwasserhaltigem Natriumkarbonat hergestellt. Die Reaktionszeit betrug 110 min.

10

## Zusammensetzung des Produktes:

Dicyclopenten-Isomere : 92,0 Gew.-%,  
 Dicyclopantan : 3,0 Gew.-%,  
 Dicyclopentadien : 5,0 Gew.-%.

15

## Beispiel 4:

Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 4 g (0,036 mol) 1,3-Cyclooctadien in 8 g 1,2-Propylenkarbonat und einem kolloidalen Palladiumkatalysator aus 2,7 mg Palladiumdichlorid wiederholt. Die Reaktionszeit betrug 140 min.

20

## Zusammensetzung des Produktes:

25

Cycloocten : 98,0 Gew.-%,  
 Cyclooctan : 3,0 Gew.-%,  
 1,3-Cyclooctadien : 2,0 Gew.-%.

## Beispiel 5:

30

Beispiel 1 wurde unter Verwendung von 4 g (0,036 mol) 1,5-Cyclooctadien in 8 g 1,2-Propylenkarbonat und eines kolloidalen Palladiumkatalysators aus 2,7 mg Palladiumdichlorid, 1,76 mg Natriumchlorid und 8,64 mg kristallwasserhaltigem Natriumkarbonat wiederholt. Die Reaktionszeit betrug 16 h.

35

## Zusammensetzung des Produktes:

40

Cycloocten : 96,0 Gew.-%,  
 Cyclooctan : 3,0 Gew.-%,  
 1,5-Cyclooctadien : 1,0 Gew.-%.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Olefinen durch katalytische Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man lineare oder verzweigte, cyclische oder offenkettige Diolefine bei Temperaturen von 0 bis 150°C und einem Druck im Bereich von 800 bis 1500 hPa in Gegenwart eines Katalysatorsystems enthaltend

45

- a) ein Palladiumsalz und
- b) einen Aktivator sowie gegebenenfalls

50

- c) eine Base zur Neutralisation der bei der Reduktion des Palladiumsalzes gebildeten Säure und/oder
- d) Wasser und/oder ein inertes, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, mit Wasserstoff hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diolefine mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen einsetzt.

55

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Palladiumsalze Halogenide, Pseudohalogenide, Acetate und/oder Acetylacetone des zweiwertigen Palladiums einsetzt.

55

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatoren Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Acetonitril und/oder Tetramethylharnstoff einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aktivatoren Kohlensäureester der Formel (I),

60

O

"

$R^1-O-C-O-R^2$

(I)

65

in der  $R^1$  für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und  $R^2$  für Wasserstoff oder  $R^1$  steht, und/oder

der Formel (II) einsetzt

5       $\text{R}^1-\text{HC}-\text{---CH}-\text{R}^2$



15      in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig für Wasserstoff oder einen Alkyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.  
 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Palladiumsalz und die Diolefine im molaren Verhältnis von 1 : 5 bis 1 : 20 000 einsetzt.  
 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Palladiumsalz und den Aktivator im molaren Verhältnis von mindestens 1 : 10 einsetzt.  
 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion bei einer Temperatur von 10 bis 60°C durchführt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65